

Estudo Teórico de Grupos Moleculares Derivados da Família Alkanetiol em Eletrônica Molecular via Cálculos Quânticos Baseados na Metodologia de Hartree-Fock.

Denille Brito de Lima

Universidade Federal do Pará (UFPA) –
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE)
66075-900, Belém, PA
E-mail: denillelima@ufpa.br

Jordan Del Nero

Universidade Federal do Pará (UFPA) –
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE)
66075-900, Belém, PA
E-mail: jordan@ufpa.br

Resumo: No presente trabalho, nós propomos uma regra de transporte eletrônico para dispositivos moleculares compostos por um sistema ‘push-pull’ com a configuração do tipo ‘Doador – ponte σ – Aceitador’ [4].

Nós mostramos que, além de modelos particulares utilizando metodologias de equilíbrio/não-equilíbrio híbrido, é possível criar um modelo geral para dispositivos orgânicos ‘push-pull’ em nanoescala com ligações σ na estrutura. Para ganhar mais confiabilidade sobre o comportamento físico de nosso sistema, nós propomos uma Fonte e um Dreno de elétrons acoplados um ao outro via níveis localizados entre eles.

É mostrado através de cálculos computacionais utilizando a metodologia derivada de Hartree-Fock (HF) sobre campo elétrico externo aplicado e cálculo de não-equilíbrio, baseado na equação balística de Landauer-Büttiker que a curva IxV são comparáveis aos resultados de distribuição de carga em equilíbrio. Estes modelos relatados foram aplicados com sucesso aos derivados da família Alkanetiol ($CH_3(CH_2)_{n-1}SH$) apresentando retificação bi-direcional com duas regiões de operação e uma baixa perda por comutação, apontando importantes aplicações para tecnologia de comunicação. Estes resultados devem contribuir para o avanço e rápido crescimento no campo da eletrônica molecular.

Introdução

Recentemente, o estudo do transporte eletrônico molecular vem despertando grande interesse devido a potenciais aplicações em sistemas nanoeletrônicos. Um dos sistemas extensivamente estudados são grupos moleculares derivados da família Alkanetiol ($CH_3(CH_2)_{n-1}SH$). Resultados experimentais indicam que sistemas moleculares compostos por uma ponte σ sofrem processo de retificação em regime monoelétrônico (1T,2T).

Os sistemas moleculares estudados neste trabalho são estruturas derivadas da família Alkanetiol, em particular, Alk_8 , Alk_{10} e Alk_{12} , as quais possuem 8, 10 e 12 carbonos saturados na ponte, respectivamente, representadas nas figuras 1 e 2.

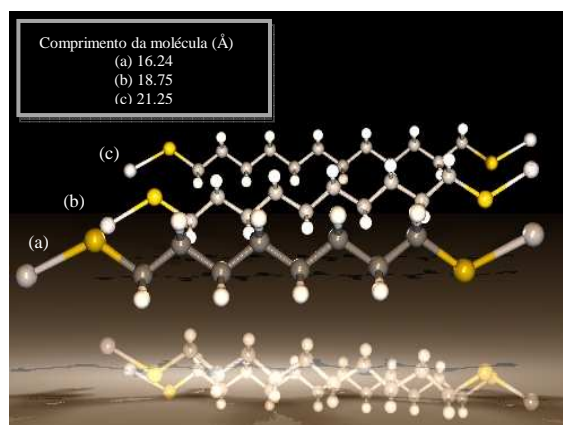


Figura 1 - Representação esquemática das estruturas em seu estado fundamental (a) Alk_8 ; (b) Alk_{10} ; (c) Alk_{12} .

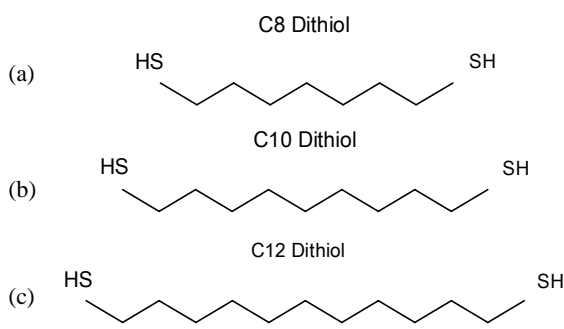


Figura 2 - Estrutura química das estruturas (a) Alk_8 ; (b) Alk_{10} ; (c) Alk_{12} .

Metodologia & Resultados

As geometrias das estruturas foram todas otimizadas utilizando métodos derivados de Hartree-Fock (*PM3-Parametrization Method 3*) incluindo campo elétrico externo, no modelo de camada fechada (*RHF - Restricted Hartree-Fock*). Posteriormente foi determinada a distribuição de carga ao longo das regiões moleculares (ver figura 3). A tabela 1 mostra a distribuição de carga por região para os sistemas com campo nulo.

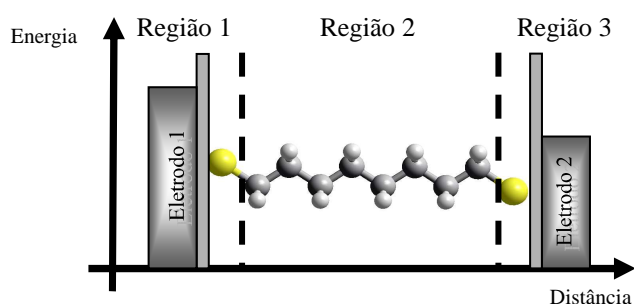


Figura 3 - Distribuição de Carga por região molecular.

Regiões	Carga (u.a.) na ausência de campo E		
	Alk_8	Alk_{10}	Alk_{12}
1	-0.0349	-0.0277	-0.0278
2	0.0700	0.0552	0.0557
3	-0.0350	-0.0275	-0.0278

Tabela 1 - Distribuição de carga por região para as estruturas com campo nulo.

Através da tabela acima, podemos ver que a distribuição de carga na região 2 (região da ponte de carbonos saturados) é positiva enquanto que nas extremidades das estruturas (região 1 e 3) os valores de carga são negativos, caracterizando o sistema como *n-p-n* na ausência de campo elétrico. Desta

forma, podemos deduzir que a região da ponte apresenta um bom número de estados vazios (ou lacunas) e as extremidades apresentam excesso de estados ocupados (ou elétrons). A medida em que é aplicado campo elétrico através da molécula, os elétrons presentes em uma das extremidades da estruturas (parte Doadora) ganham energia suficiente para vencer a barreira de potencial criada pelos metilenos (carbonos saturados/ligações σ) e chegam à outra extremidade da molécula, isso explica o fato de que a carga em uma das extremidades se torna mais negativa (receptora de elétrons) e a outra extremidade se torna mais positiva (doadora de elétrons), pois os elétrons que se desprendem das suas órbitas de valência deixam estados vazios após si (normalmente, a região Doadora seria aquela com excesso de elétrons, mas neste caso em especial, a região Doadora é considerada aquela com carga positiva, isso posteriormente à aplicação de campo elétrico que provoca o deslocamento desses elétrons para a outra extremidade molecular denominada Aceitadora). Para visualizar melhor como ocorre a distribuição de carga sob variação do campo elétrico aplicado, foram escolhidos valores de campo onde ocorrem as retificações nas curvas características $I \times V$

Região	Alk_8 Campo (E) Positivo (u.a.)		Região	Alk_8 Campo (E) Negativo (u.a.)	
	0.008	0.016		-0.008	-0.016
1	0.88	1.50	1	-1.03	-1.96
2	0.14	0.47	2	0.25	0.45
3	-1.01	-1.97	3	0.78	1.50

Tabela 2 - Distribuição de Carga para valores de campo correspondentes às retificações do sistema Alk_8 .

Região	Alk_{10} Campo (E) Positivo (u.a.)		Região	Alk_{10} Campo (E) Positivo (u.a.)	
	0.006 u.a.			-0.006	
1	0.86		1	-1.01	
2	0.15		2	0.15	
3	-1.02		3	0.86	

Tabela 3 - Distribuição de Carga para valores de campo correspondentes às retificações do sistema Alk_{10} .

Região	Alk ₁₂ Campo (E)	Região	Alk ₁₂ Campo (E)
	Positivo (u.a.)		Positivo (u.a.)
	0.006 u.a.		-0.006
1	0.85	1	-1,02
2	0.17	2	0.16
3	-1.02	3	0.86

Tabela 4 - Distribuição de Carga para valores de campo correspondentes às retificações do sistema Alk₁₀.

Analisando os valores das tabelas 2, 3 e 4, podemos perceber que para valores de campo positivo, o sentido da corrente eletrônica (neste caso, nos referimos aos portadores minoritários, os elétrons) é da esquerda para a direita, ou seja, os elétrons se deslocam da região 1 (parte Doadora) em direção a região 3 (parte Aceitadora), passando antes pela região 2, correspondente à ponte de carbonos saturados. Por outro lado, para potenciais negativos, a corrente se transporta da direita para a esquerda, só que neste caso, a extremidade que outrora (na polarização direta) era Doadora agora passa a ser a extremidade Aceitadora de elétrons, ou seja, apresenta comportamento invertido. Esse efeito se aplica a todas as estruturas, independente do comprimento da cadeia.

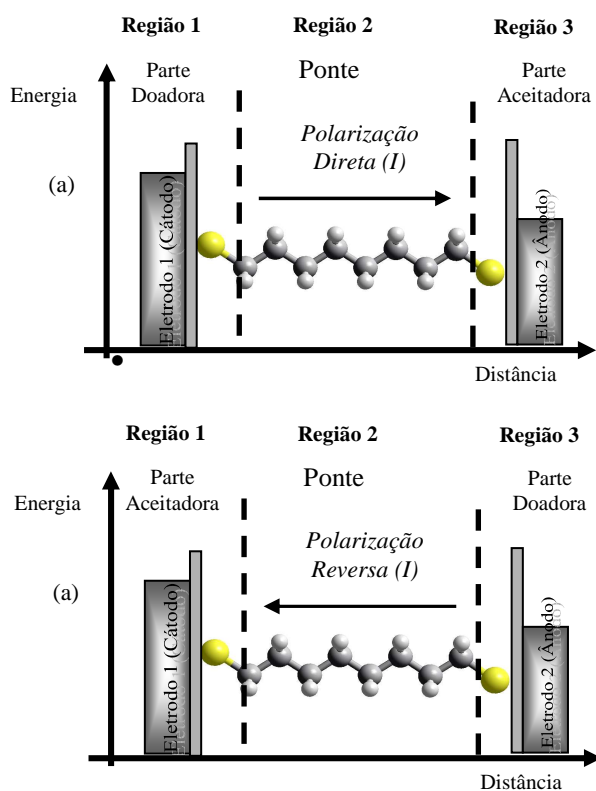


Figura 4 - Sentido da corrente na (a) polarização direta; (b) polarização reversa.

Por causa deste comportamento concernente à distribuição de carga, as curvas indicativas de corrente destes dispositivos apresentam retificação bidirecional, ou seja, possuem pontos de retificação tanto na polarização direta quanto na polarização reversa, devido ao emparelhamento (ressonância) entre os níveis de energia do eletrodo e da molécula serem facilmente obtidos para ambas direções de campo elétrico aplicado (transferência de carga simétrica devido ao caráter simétrico da estrutura, resultando em momentos de dipolo nulo para todos os sistemas). As curvas indicativas de corrente ($I \times V$) para os sistemas Alk₈, Alk₁₀ e Alk₁₂ são mostradas a seguir:

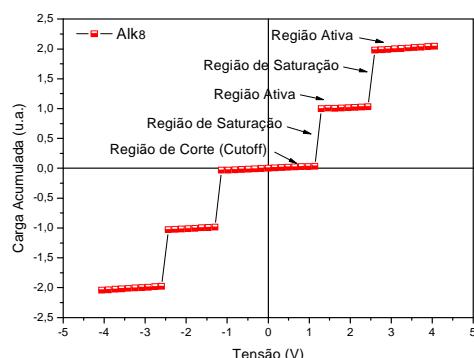


Figura 5 - Carga acumulada como função da voltagem aplicada para o sistema Alk₁₂ (12 carbonos saturados na ponte).

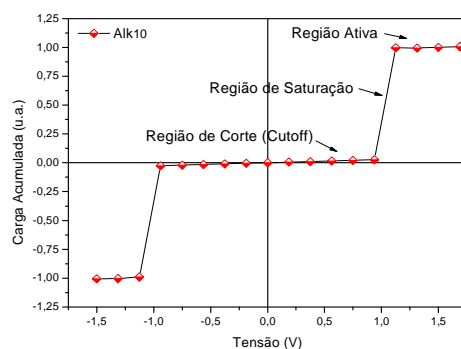


Figura 6 - Carga acumulada como função da voltagem aplicada para o sistema Alk₁₀ (10 carbonos saturados na ponte).

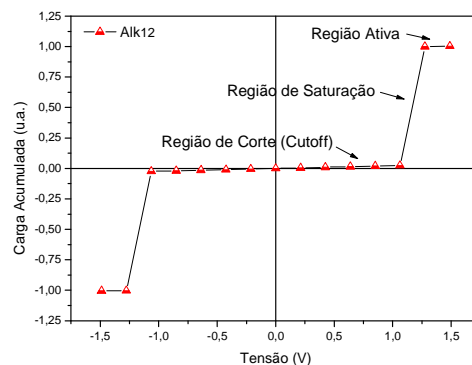


Figura 7 - Carga acumulada como função da voltagem aplicada para o sistema Alk₁₂ (12 carbonos saturados na ponte).

As curvas presentes nas figuras 5, 6 e 7 mostram claramente características de retificação, sendo neste caso bi-direcional (ocorrência para valores de tensão positivos e negativos, correspondentes às regiões direta e reversa, respectivamente). Para baixos valores de tensão, apresentaram comportamento isolante (não conduzindo corrente, estando portanto, no seu estado *off*), e para valores de tensão mais altos (entre -1,13V a 2,60V), houve crescimento abrupto de corrente, passando a conduzir corrente (mudança para o estado ligado (*on*) - comportamento condutor).

Modelo de Transporte Eletrônico

Para ganhar mais confiabilidade sobre o comportamento físico do nosso sistema, nós propomos um modelo teórico (1D) simples que reproduz qualitativamente os resultados numéricos obtidos. Nós consideramos uma fonte e um dreno de elétrons acoplados um ao outro via níveis localizados entre eles (Figura 8).

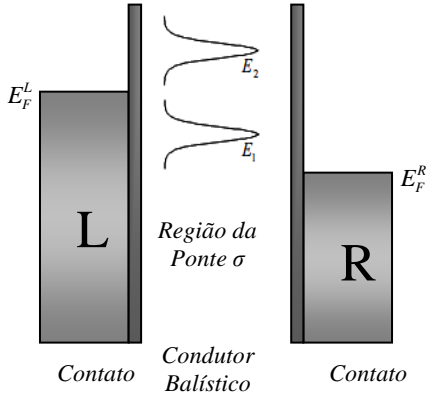


Figura 8 - Modelo adotado para descrever o transporte eletrônico em sistemas D – σ – A. Níveis localizados estão acoplados a uma fonte e um dreno via barreiras de tunelamento assimétricas. Este acoplamento assimétrico produz uma retificação bi-direcional do tipo degrau na

No transporte balístico, apenas elétrons que tenham energias correspondentes a E_F participam do transporte. Entretanto, quando um condutor balístico é colocado entre dois contatos que agem como reservatórios de elétrons e é aplicada uma polarização externa nesse sistema, os elétrons são dirigidos no condutor balístico para fora do equilíbrio. Sendo assim, o sistema deixa de apresentar um nível de Fermi comum, passando a ter dois níveis de energia de Fermi, os quais estão representados na figura acima, onde E_F^L e E_F^R

correspondem às energias de Fermi dos contatos esquerdo e direito, respectivamente (lembrando que para polarização direta (positiva) E_F^L se refere ao contato esquerdo denominado *Fonte* e para polarização reversa (negativa), o efeito é contrário, ou seja, E_F^L passa a ser a energia de Fermi do mesmo contato, só que agora denominado *Dreno*). Para ocorrer o transporte de carga através do sistema, uma condição de ressonância é requerida, o nível E_I deve estar localizado entre os níveis E_F^L e E_F^R , neste caso, esta condição é satisfeita pela aplicação de uma voltagem externa e/ou uma voltagem de porta V_G . Em geral, para um aumento da polarização, mais níveis entram em ressonância, aumentando desta forma, a corrente total sobre o sistema. A corrente total pode ser obtida a partir da fórmula de Landauer (LF) (1S), a qual é dada por:

$$I = \frac{2e}{h} \int d\varepsilon [n_L(\varepsilon) - n_R(\varepsilon)] T(\varepsilon) \quad (1)$$

Onde e é a carga eletrônica em módulo ($e > 0$), h é a constante de Plank, $n_{L/R}$ é a função de distribuição de Fermi para o lado direito (R) e esquerdo (L) da junção, e $T(\varepsilon)$ é o coeficiente de transmissão através da amostra.

Para um sistema ‘não-interagente’ com muitos níveis localizados acoplados aos “reservatórios” (contatos, que acumulam elétrons), o coeficiente de transmissão pode ser representado pela equação abaixo:

$$T(\varepsilon) = \sum_i \frac{\Gamma_0^L \Gamma_0^R}{(\varepsilon - E_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_0^L + \Gamma_0^R}{2} \right)^2} \quad (2)$$

Onde, $\Gamma_0^{L/R}$ é a taxa de tunelamento eletrônico entre os contatos direito/esquerdo para a região central (a ponte de carbono, nesse caso). A soma abrange todos os níveis localizados. Uma suposição mais distante foi feita na equação de transmissão, as taxas Γ_0^L e Γ_0^R são energias independentes. Para completar nossa descrição, nós precisamos apenas especificar o efeito da voltagem sobre

o sistema. A suposição mais simples consiste em analisar um nível de energia como mostrado na equação abaixo:

$$E_1 = E_1^0 - xeV_{L/R} \quad (3)$$

Onde E_1^0 é o nível 1 sem voltagem, $V_{L/R}$ é a voltagem entre o emissor e o coletor e em particular, x é responsável pelos pontos de retificação vistos nas curvas $I \times V$.

Para adequar melhor os resultados numéricos, nós consideramos $\Gamma_0^L = \Gamma_0^R = 0.64meV$. Os valores para E_1^0 e x podem mudar dependendo do número de carbonos na ponte. Em particular, nós temos aplicado o nosso modelo para derivados da família Alkanethiol com 8, 10 e 12 carbonos saturados na ponte (chamados de Alk_8 , Alk_{10} e Alk_{12} , respectivamente). E_1^0 e x foi otimizado para cada família. A opção de aplicar esta técnica para derivados da família Alkanethiol surgiu a partir do grande quantidade de trabalhos experimentais (1B, 1F, 1G, 1H, 1J, 1N, 1X).

As figuras a seguir mostram as curvas para carga acumulada e para a corrente, obtidas via cálculos derivados da metodologia de Hartree-Fock (pontos vermelhos) e a fórmula de Landauer (linhas pretas).

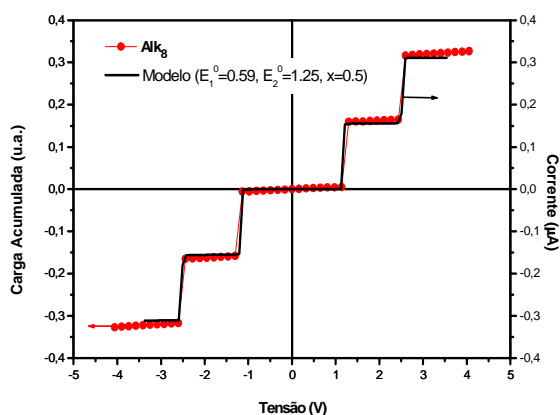


Figura 9 - Carga acumulada (eixo esquerdo) e corrente (eixo direito) como função da voltagem aplicada sobre o sistema Alk_8 (estrutura com 8 carbonos na ponte). Os parâmetros E_1^0 , E_2^0 e x são escolhidos para o cálculo de I de maneira a melhor se adequar aos dados de acumulação de carga.

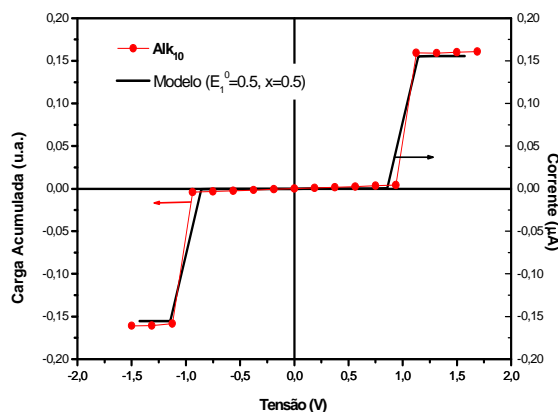


Figura 10 - Carga acumulada (eixo esquerdo) e corrente (eixo direito) como função da voltagem aplicada sobre o sistema Alk_{10} (estrutura com 10 carbonos na ponte). Os parâmetros E_1^0 , E_2^0 e x são escolhidos para o cálculo de I de maneira a melhor se adequar aos dados de acumulação de carga.

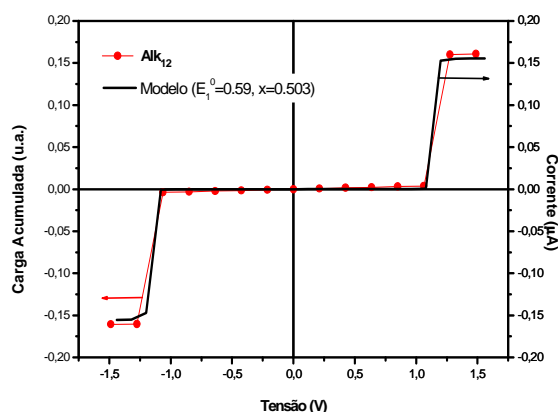


Figura 11 - Carga acumulada (eixo esquerdo) e corrente (eixo direito) como função da voltagem aplicada sobre o sistema Alk_{12} (estrutura com 12 carbonos na ponte). Os parâmetros E_1^0 , E_2^0 e x são escolhidos para o cálculo de I de maneira a melhor se adequar aos dados de acumulação de carga.

É interessante como um simples cálculo teórico de não-equilíbrio para a corrente pode reproduzir características similares de cálculos de acumulação de carga em equilíbrio. Isto nos sugere que o conhecimento de uma quantidade em equilíbrio pode prover alguma informação referente a propriedades de não-equilíbrio do sistema.

Os parâmetros E_1^0 , E_2^0 e x são otimizados para cada derivado da família Alkanethiol com o objetivo de adequar melhor aos cálculos. Em cada curva foram colocados os valores de E_1^0 e x adotados. Para todos os sistemas, houve completa conformidade entre as duas técnicas.

Finalmente na figura 12 é apresentado em mais detalhes as condições de ressonância que produzem os degraus nas curvas $I \times V$. O

significado dessas condições de ressonância aqui é simplesmente que $E_1 = E_F^L$ ou $E_1 = E_F^R$, para polarização positiva ou negativa, respectivamente. Na figura 12(a) foi apenas recolocado o resultado visto na figura 5. Na figura 12(b) são mostradas as energias E_1 e E_2 (Eq. 3) novamente polarizadas. As energias de Fermi do lado esquerdo e direito do sistema também são apresentadas. Em particular, E_F^L permanece constante enquanto E_F^R muda de acordo com $E_F^R = E_F^L - eV$. Para polarização positiva, nós observamos que $E_1 = E_F^L$ e $E_2 = E_F^L$ em torno de 1.3V e 2.6V, respectivamente. Nestas energias, o aumento do acúmulo de carga e da corrente é vista na figura 12(a) (indicada pelas linhas verticais). A voltagem com polarização negativa, em contrapartida, mostra comportamento similar exceto pelas condições de ressonância que agora tomam lugar entre E_1 e E_F^R .

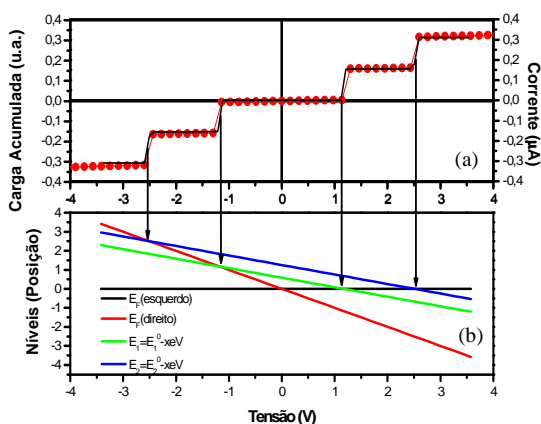


Figura 12 - (a) acumulação de carga, corrente; (b) Níveis de posição *versus* Tensão aplicada. Os resultados acima apresentam quatro níveis de ressonância (os quais estão indicados pelas setas verticais pretas). Estes níveis de ressonância ocorrem quando o estado E_1 da ponte alcançam o mesmo nível de energia do lado esquerdo E_F^L ou direito E_F^R da Energia de Fermi E_F , o que dependerá do sinal da voltagem.

Conclusões

Neste trabalho, nós apresentamos o transporte eletrônico em sistemas moleculares derivados da família Alkanetiol do tipo ‘Doador-ponte σ -Aceitador’. Nós simulamos a carga acumulada no grupo doador como função de um potencial externo aplicado. As conclusões obtidas acerca dos resultados foram:

- (i) A retificação ocorre para ligações saturadas independente do comprimento da cadeia;
- (ii) Existe uma dependência entre o comprimento da cadeia e a corrente de tunelamento (neste caso, o número de carbonos saturados na ponte é que determina o comprimento da barreira);
- (iii) As curvas mostradas nas figuras 9, 10 e 11, obtidas pela metodologia derivada de Hartree-Fock e cálculos LF (Fórmula de Landauer), nos dá informação sobre as propriedades de transporte do sistema, sendo possível representar o sistema em termos de um modelo balístico ressonante;
- (iv) Os sistemas moleculares tratados neste trabalho podem ser utilizados como um transistor de efeito de campo bi-direcional, com duas regiões ativas de operação na polarização direta e reversa.

Referências

- 1B. Xu, N.J. Tao, Science, vol. 301, pp. 1221, (2003).
- 1D. B. Lima, F.M. Souza, J. Del Nero, Journal of Computational. and Teoretical Nanoscience, vol. 5, pp. 1-4, (2008).
- 1F. Shi, M. Bulkowski, K.C. Hsieh, Nanotechnology, vol. 18, pp. 265, (2007).
- 1G. K. Ramachandran, T.J. Hopson, A.M. Rawlett L.A. Nagahara, A. Primak, S.M. Lindsay, Science, vol. 300, pp. 1413, (2003).
- 1H. G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedwald, V. Ivanova, D.M. Kolb, S. Sakong, Gross, A., Romanyuk, A., Buttner, M., Oelhafen, P. Nature Materials, vol. 5, pp. 394, (2006).
- 1J. M. Beebe, H.J. Moore, T.R. Lee, J.G. Kushmerick, Nano Today, vol. 7, pp. 1364, (2007).
- 1N. J. Tao, Nature Nanotechnology, vol. 1, pp. 173, (2006).

1S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, New York (1996).

1T. Lee, W. Wang, M. A. Reed, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, pp. 523-529, (2005).

2T. Lee, W. Wang, M. A. Reed, New York Academy of Sciences, vol. 1006, pp. 21-35, (2003).

1X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A. L. Moore, T.A. Moore, D. Harris, G. Gust, S. M. Lindsay, Science, vol. 71, pp. 294 (2001).